

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302441

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

B01J 35/02

C01B 33/12

(21)Application number : 11-103874

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 12.04.1999

(72)Inventor : ONO TOSHIO

(54) TITANIUM DIOXIDE PRECURSOR COMPOSITION AND TITANIUM DIOXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a composition comprising a titanium dioxide precursor capable of forming titanium dioxide by heating, silicon compound and/or the like, and a solvent, and enabling a titanium dioxide film excellent in photocatalytic ability and mechanical strength to be produced by heating.

SOLUTION: This titanium dioxide precursor composition is prepared so as to comprise a titanium dioxide precursor capable of forming titanium dioxide by heating, at least one compound selected from silicon compounds, aluminum compounds and cerium compounds, and a solvent; wherein the titanium dioxide precursor is pref. an aqueous solution of a titanium compound produced by reaction between a titanium alkoxide (e.g. tetraisopropoxytitanium) and an alcoholamine (e.g. triethanolamine); the silicon compound, aluminum compound and/or cerium compound to be used are colloidal silica or the like, aluminum oxide or the like, and cerium oxide or the like, respectively; and the solvent to be used is water, hexaethylene glycol or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The titanium-dioxide precursor constituent characterized by coming to contain at least one sort and the (C) solvent which are chosen from the titanium-dioxide precursor which generates a titanium dioxide with heating, (B) silicon compound, an aluminium compound, and a cerium compound.

[Claim 2] The titanium-dioxide precursor constituent according to claim 1 with which the titanium-dioxide precursor which generates a titanium dioxide with heating is characterized by having the ligand chosen from amino alcohol, an acetylacetone, an alkoxide radical, and a carboxy group.

[Claim 3] The titanium-dioxide precursor constituent according to claim 2 with which the titanium-dioxide precursor which generates a titanium dioxide with heating is characterized by being amino alcohol.

[Claim 4] The titanium-dioxide precursor constituent according to claim 1 characterized by a silicon compound being colloidal silica.

[Claim 5] The titanium-dioxide precursor constituent according to claim 1 characterized by a solvent containing a drainage system solvent.

[Claim 6] The titanium dioxide which heats a constituent according to claim 1 and is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the titanium dioxide obtained from the constituent and this constituent containing the titanium-dioxide precursor which generates the titanium dioxide in which a hydrophilic property is shown with heating.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the film-like titanium dioxide is often used as an efficient photocatalyst or a semiconductor electrode (T Sakata, in Photocatalysis, ed.N Serepone and E Pelizzetti, Wiley, New York, 1989, p311;and D E Scaife, Sol.Energy, and 1980, 25 and 41). Moreover, it is used also as an activity reagent or inactive ****, and a titanium dioxide is TiO₂ as a catalyst on inactive **** as the manufacture approach of the titanium dioxide of such an application. And V₂O₃ The approach of carrying out catalyst oxidation of the O-xylene at phthalic anhydride is well learned as a commercial process using mixture (M S Wainwright and N R Foster, Catal.Rev.Sci.Eng. (1917), 19 (2), 211). Moreover, water is disassembled in photocatalyst using a titanium dioxide, hydrogen is generated, and the research used for a fuel is also made (A. J.Bard, Science, (1980) 207,139;E Borgarello et al, J Am.Chem.Soc. (1982), 104 (11), 2996). Thus, the super-hydrophilic-property film using a photocatalyst operation of a titanium dioxide shown in WO 96/No. 29375 official report as titanium-dioxide film is known. however, if light does not hit, the light of that a super-hydrophilic property is not shown or strong reinforcement is required of this approach — etc. — there was a problem as super-hydrophilic-property film.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[Field of the Invention] This invention relates to the titanium dioxide obtained from the constituent and this constituent containing the titanium-dioxide precursor which generates the titanium dioxide in which a hydrophilic property is shown with heating.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Conventionally, the film-like titanium dioxide is often used as an efficient photocatalyst or a semiconductor electrode (T Sakata, in Photocatalysis, ed.N Serepone and E Pelizzetti, Wiley, New York, 1989, p311;and D E Scaife, Sol.Energy, and 1980, 25 and 41). Moreover, it is used also as an activity reagent or inactive ***, and a titanium dioxide is TiO₂ as a catalyst on inactive *** as the manufacture approach of the titanium dioxide of such an application. And V2 O₃ The approach of carrying out catalyst oxidation of the O-xylene at phthalic anhydride is well learned as a commercial process using mixture (M S Wainwright and N R Foster, Catal.Rev.Sci.Eng. (1917), 19 (2), 211). Moreover, water is disassembled in photocatalyst using a titanium dioxide, hydrogen is generated, and the research used for a fuel is also made (A. J.Bard, Science, (1980) 207,139;E Borgarello et al, J Am.Chem.Soc. (1982), 104 (11), 2996). Thus, the super-hydrophilic-property film using a photocatalyst operation of a titanium dioxide shown in WO 96/No. 29375 official report as titanium-dioxide film is known. however, if light does not hit, the light of that a super-hydrophilic property is not shown or strong reinforcement is required of this approach — etc. — there was a problem as super-hydrophilic-property film.

[0003]

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] The constituent of this invention can manufacture the photocatalyst film which was excellent in the appearance, without coloring, while having the hydrophilic property which was excellent with heating and holding high photocatalyst ability. Moreover, since the titanium-dioxide film of this invention is excellent in a hydrophilic property and photodegradable, it is applicable to large applications, such as luminaires, such as a fluorescent lamp and an electric light, a building, a windowpane for residences, a windowpane of an automobile, and a greenhouse, glass of a tank.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the titanium-dioxide precursor constituent which can manufacture the titanium-dioxide film which was excellent in the photocatalyst ability which shows a hydrophilic property with heating, and film reinforcement.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] The titanium dioxide which calcinates the titanium-dioxide precursor constituent and this constituent which are characterized by this invention coming to contain at least one sort and the (C) solvent which are chosen from the titanium-dioxide precursor which generates a titanium dioxide with (A) heating, (B) silicon compound, an aluminium compound, and a cerium compound, and is obtained is offered.

[0005] (A) The titanium-dioxide precursor which can be used by titanium-dioxide precursor this invention is a compound which generates a titanium dioxide with heating, and what is dissolved in water or an organic solvent is desirable. A resultant with the compound with which a titanium-dioxide precursor is specifically chosen from carboxylic acids, such as hydroxycarboxylic acid salts, such as beta diketones, such as inorganic titanium compounds, such as alkoxy titanium, such as tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy CHIAN, tetrapod iso PUROPOKI titanium, and tetrabutoxytitanium, a titanic acid, a titanium tetrachloride, and a titanic-acid sulfuric acid, and these titanium compounds, and alkanolamines, an acetylacetone complex, a lactic acid, and a citric acid, oxalic acid, an acetic acid, and phthalic anhydride, etc. is mentioned.

[0006] As a titanium-dioxide precursor, it comes to mix the titanium compound and water to which make a titanium alkoxide and an alcoholic amine come to react, and the titanium compound water solution whose alcohol content is 10 or less % of the weight is desirable. The titanium alkoxide used by this invention is a compound expressed with the following general formula (1). In addition, although this titanium alkoxide may contain hydrolysis nature machines other than an alkoxy group, even if it is such a case, it may be called a titanium alkoxide in this invention.

[0007]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although this invention is further explained to a detail based on an example below, it is needless to say and the range of this invention is not restricted to the publication of an example.

[0034] [Example 1 of reference] The triethanolamine (200mmol, 29.8g) as amino alcohol was held in the 500ml round bottom flask. Subsequently, the tetra-isopropoxide titanium (100mmol, 28.4g) as a metal alkoxide was held, and on condition that pressure 760Torr, it was made to react, stirring to homogeneity using an agitator, and considered as the reaction mixture containing a metallic-oxide precursor for the temperature of 50 degrees C, and 1 hour. The evaporator held this reaction mixture in the connected vacuum tub, and suction removal of the volatile component (isopropanol which is sub** alcohol) was carried out on a room temperature (25 degrees C), a pressure 20 - 40Torr, and the conditions for time amount 30 minutes. Subsequently, while carrying out the temperature up of the temperature to 80 degrees C after leaving it for 1 hour using the heater until the further foaming was lost, where the temperature up of the ambient temperature of a round bottom flask is carried out to 50 degrees C, the yellow sirupy object was obtained by setting a pressure to 10Torr(s). In addition, when the content of the isopropanol in a sirupy object (metallic-oxide precursor) was measured at this time, it was 7 % of the weight. Subsequently, after adding 15ml water to the obtained sirupy object, it stirred until the solution became uniform, and water was added until the total quantity was further set to 50ml, and the titanium amino alcohol complex solution of about 16-% of the weight titanium oxide conversion concentration was obtained.

[0035] Example 1 (1) The titanium amino alcohol complex water solution prepared in the example 1 of reference

(A)-(6)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-302441

(P 2 0 0 0 - 3 0 2 4 4 1 A)

(43) 公開日 平成12年10月31日 (2000. 10. 31)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C01G 23/053		C01G 23/053	4G047
B01J 35/02		B01J 35/02	J 4G069
C01B 33/12		C01B 33/12	A 4G072

審査請求 未請求 請求項の数6 ○ L (全8頁)

(21) 出願番号 特願平11-103874
(22) 出願日 平成11年4月12日 (1999. 4. 12)

(71) 出願人 000004178
ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号
(72) 発明者 小野 寿男
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二酸化チタン前駆体組成物および二酸化チタン

(57) 【要約】

【課題】 加熱により親水性を示す二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体を含む組成物および該組成物から得られる二酸化チタンを得られる。

【解決手段】 (A) 加熱により二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体、(B) 珪素化合物、アルミニウム化合物およびセリウム化合物から選ばれる少なくとも1種ならびに(C) 溶媒を含んでなることを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)加熱により二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体、(B)珪素化合物、アルミニウム化合物およびセリウム化合物から選ばれる少なくとも1種ならびに(C)溶媒を含んでなることを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項2】 加熱により二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体が、アミノアルコール、アセチルアセトン、アルコキシド基、カルボキシ基から選ばれる配位子を有することを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項3】 加熱により二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体が、アミノアルコールであることを特徴とする請求項2記載の二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項4】 珪素化合物がコロイダルシリカであることを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項5】 溶媒が水系溶媒を含むことを特徴とする請求項1記載の二酸化チタン前駆体組成物。

【請求項6】 請求項1記載の組成物を加熱して得られる二酸化チタン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加熱により親水性を示す二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体を含む組成物および該組成物から得られる二酸化チタンに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、フィルム状の二酸化チタンは、効率的な光触媒や半導体電極として、しばしば用いられている(T Sakata, in Photocatalysis, ed. N Serepene and E Pelizzetti, Wiley, New York, 1989, p311; and D E Scaife, Sol. Energy, 1980, 25, 41)。また、二酸化チタンは、活性試薬や不活性担体としても用いられており、このような用途の二酸化チタンの製造方法として、不活性担体上に触媒として TiO_2 および V_2O_3 の混合物を用い、 α -キシレンを無水フタル酸に触媒酸化する方法が、商業的なプロセスとしてよく知られている(M S Winwright and N R Foster, Catal. Rev. Sci. Eng. (1917), 19(2), 211)。また、二酸化チタンを使用して水を光触媒的に分解し、水素を発生させて、燃料に用いる研究もなされている(A. J. Bard, Science, (1980), 207, 139; E Borgarello et al, J Am. Chem. Soc. (1982), 104(11), 2996)。このように二酸化チタンの光触媒作用を利用した、二酸化チタン膜としてWO 96/29375号公報に示される超親水性膜が知られている。しかし、この方法では光が当たらないと超親水性を示さないことや強い強度の光が必要であるなど超親水性膜として問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、加熱によって親水性を示す光触媒能とフィルム強度の優れた二酸化チタン膜を製造することのできる二酸化チタン前駆体組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A)加熱により二酸化チタンを生成する二酸化チタン前駆体、(B)珪素化合物、アルミニウム化合物およびセリウム化合物から選ばれる少なくとも1種ならびに(C)溶媒を含んでなることを特徴とする二酸化チタン前駆体組成物および該組成物を焼成して得られる二酸化チタンを提供するものである。

【0005】(A)二酸化チタン前駆体

本発明で使用する二酸化チタン前駆体は、加熱により二酸化チタンを生成する化合物であり、水または有機溶媒に溶解するものが好ましい。二酸化チタン前駆体は具体的には、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタンなどのアルコキシチタン、チタン酸、四塩化チタン、チタン酸硫酸などの無機チタン化合物およびこれらのチタン化合物とアルカノールアミン類、アセチルアセトン錯体等の β ジケトン類、乳酸、クエン酸などのヒドロキシカルボン酸塩、シュウ酸、酢酸、無水フタル酸などのカルボン酸類から選ばれる化合物との反応生成物などが挙げられる。

【0006】二酸化チタン前駆体としては、チタンアルコキシドとアルコールアミンを反応させてなるチタン化合物と水とを混合してなり、アルコール含有量が10重量%以下であるチタン化合物水溶液が好ましい。本発明で使用するチタンアルコキシドは下記一般式(1)で表される化合物である。なお、かかるチタンアルコキシドは、アルコキシド基以外の加水分解性基を含む場合があるが、このような場合であっても、本発明においては、チタンアルコキシドと称する場合がある。

【0007】一般式(1) $Ti(OR_1)_4$

ここで、一般式(1)中における R_1 としてのアルキル基、アリール基またはアシル基の種類としては、特に制限されるものではないが、具体的に、好ましいアルキル基の種類としては、特に制限されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基等が挙げられる。また同様に、好ましいアリール基として、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。さらに好ましいアシル基として、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。また、より安定したチタン化合物、例えば保存安定性に優れたチタンアミノアルコール錯体が得られることより、 R_1 は直鎖または分岐を有するアルキル基であることがより好ましく、特に、分岐を有するアルキル基、例えば*i*-プロピル基であることがさらに好ましい。

【0008】好ましいチタンアルコキシドとしては、高いアナターゼ型結晶構造を有する二酸化チタンが得られることから、テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられ、特に、テトライソプロポキシチタンが好ましい。

【0009】本発明で使用するアミノアルコールは、下記一般式(2)で表される化合物である。

一般式(2) $(HOR_s)_iN(R_i)_l$

[一般式(2)中、 R_i は、アルキレン基またはアリーレン基であり、 s は、1、2または3であり、 R_l は、水素、アルキル基またはアリール基であり、 l は(3-s)である。]

ここで、一般式(2)における R_i のアルキレン基またはアリーレン基の種類としては、特に制限されるものではないが、より保存安定性に優れたチタン化合物が得られることから、好ましいアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 i -プロピレン基、 n -プロピレン基、 i -ブチレン基、 n -ブチレン基等が好ましい。また好ましいアリーレン基としては、フェニレン基、ベンジレン基、ナフチレン基が挙げられる。また、さらに安定したチタン化合物が得られることより、一般式(2)における R_l は直鎖または分岐を有するアルキレン基であることがより好ましく、特に、分岐を有するアルキレン基であることが好ましい。

【0010】したがって、好ましいアミノアルコールの具体例として、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。これらのアミノアルコールのうち、特にトリエタノールアミン、ジエタノールアミンおよびこれらの混合物が好ましい。この理由は、これらの混合物からなるアミノアルコールを使用することにより、チタン化合物の保存安定性をより高めることができるためである。なお、トリエタノールアミンとジエタノールアミンと混合比率につき、当該トリエタノールアミン1モルに対して、ジエタノールアミンの混合量を0.2~1.5モルの範囲内の値とすることが好ましい。

【0011】チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応割合は、特に制限されるものではないが、チタンアルコキシド1モルに対して、アミノアルコールの反応割合を0.5モル以上、好ましくは1~4モルの範囲内、特に好ましくは1~3モルの範囲内の値とすることである。この理由は、アミノアルコールの反応割合が0.5モル未満となると、加水分解後の安定性に劣る場合があるためであり、逆に、反応割合が4モルを超えると、酸化後の金属酸化物の平滑性や透明性が低下する場合があるためである。

【0012】チタンアルコキシドとアミノアルコールと

の反応温度についても、特に制限されるものではないが、具体的に、当該反応温度を室温(20℃)~170℃の範囲内とするのが好ましく、室温~150℃の範囲内の値とするのがより好ましい。この理由は、反応温度が室温未満となると、チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応性が著しく低下する場合があります、一方、反応温度が170℃を超えると、反応を制御することが困難となる場合があるためである。

【0013】チタンアルコキシドとアミノアルコールとを反応させる際に有機溶媒を使用し、有機溶媒の沸点もしくはその近傍温度で加熱することが好ましい。このように有機溶媒の沸点付近で加熱することにより、有機溶媒を還流させることができ、反応温度を一定に調整することが容易となる。ここで、有機溶媒を使用した場合、反応温度を50~160℃の範囲内の値とすることが好ましく、70~100℃の範囲内の値とすることがより好ましい。また、反応時間については、反応温度との関係があるが、当該反応時間を好ましくは1~10時間の範囲内の値、より好ましくは、2~9時間の範囲内の値とすることである。この理由は、反応時間が1時間未満となると、チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応が不均一となる場合があります、一方、反応時間が10時間を超えると、チタン化合物の生産性が著しく低下する傾向があるためである。

【0014】チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応における圧力についても、特に制限されるものではないが、当該反応圧力を好ましくは0~1.0気圧(760 Torr)の範囲内の値、より好ましくは0~0.2気圧の範囲内の値とすることである。反応圧力が1気圧を超えると、副成するアルコールの沸点が上昇し、除去することが困難となる場合があるためである。

【0015】本発明においては、さらに反応を制御し、チタンアルコキシドより生じるアルコールを除去して、反応をスムーズに進めるために、反応器の圧力を下げるとともに、温度を徐々に上昇させることが好ましい。この場合、通常開始温度は室温から50℃の範囲内であり、その後80℃程度まで、1~2時間かけて上昇させることが好ましい。そのほか、チタンアルコキシドとアミノアルコールとを反応させるに際して、不活性ガス、例えば、アルゴンガスや窒素ガスを反応容器中で使用することが好ましい。このように反応させることにより、チタンアルコキシドと、空気中の水分との反応により生成する沈殿物の発生を有効に防止することができる。

【0016】チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応は、無溶媒下に行うこともできるが、反応生成物の粘度を低下させたり、チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応を均一に生じさせるために有機溶媒の存在下に行うことが好ましい。このような有機溶媒としては、例えばモノアルコール、ジオールまたはトリオールのアルコール化合物が挙げられる。また、有機溶媒と

10

20

30

40

50

して、過剰のアミノアルコールを使用することも、ゲル化防止の観点から好ましい。

【0017】具体的に、好ましいモノアルコールとしては、 R^1OH で示されるアルコール化合物が挙げられ、式中の R^1 は炭素数6~10の直鎖状または分岐状のアルキル基、もしくは炭素数5~10の直鎖状または分岐状の酸素結合を有するアルキル基である。したがって、好ましいモノアルコールとして、2-エチルヘキサノール、3,3,5-トリメチル-1-ヘキサノール、オクタノール、メトキシエトキシエタノール等が挙げられる。また、ジオールとしては、 $HO(R^1)OH$ で示されるアルコール化合物が挙げられ、式中の R^1 は炭素数2~12の、直鎖状または分岐状のアルキレン基である。したがって、好ましいジオールとして、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ヘキサメチレンジオールなどの1種、または2種以上の組み合わせを挙げることができる。さらに、好ましいトリオールとしては、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオールなどを挙げることができる。これらのジオール、トリオールのなかでエチレングリコールおよびグリセリンが最も好ましい。

【0018】なお、本発明においては、チタンアルコキシドとアミノアルコールとを反応させてチタン化合物を形成した後に、またはチタン化合物の形成中において副成するアルコールを除去する。ここで副成するアルコールとは下記一般式(3)で表される化合物である。

一般式(3) $R^1(OH)$

【一般式(3)中、 R^1 は、アルキル基、アリール基またはシル基である。】

なお、副成アルコールの除去方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、一般式(3)で表わされる副成アルコールの沸点以上の温度、または沸点の近傍温度で加熱することが好ましい。したがって、チタンアルコキシドとアミノアルコールとの反応温度 T_1 (℃)とし、一般式(3)で表わされる副成アルコールの沸点を T_2 (℃)としたときに、 $T_1 \geq T_2$ の関係を満足するのが好ましく、より好ましくは、 $T_1 \geq T_2 + 10$ ℃の関係を満足することである。

【0019】上記の方法で得られるチタン化合物の金属(Ti)とチッソ元素(N)とのモル比($Ti:N$)において、2:1~1:4の範囲内の値であることが好ましい。この理由は、金属(Ti)とチッソ元素(N)とのモル比が2:1よりも大きくなると、反応生成物の保存安定性が低下する場合があるためであり、一方、かかるモル比が1:4よりも小さくなると、酸化時に不要なガスが多量に発生するとともに、生成した酸化チタンの透明性や平滑性を損なう場合があるためである。

【0020】本発明において、チタン化合物水溶液中の、チタン化合物の濃度は、チタン化合物を二酸化チタ

ンに換算して通常、0.05~5モル/リットル、好ましくは0.12~2モル/リットルである。本発明において、二酸化チタン前駆体組成物中のアルコール濃度は、通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下、さらに好ましくは10重量%以下である。二酸化チタン前駆体水組成物中のアルコール濃度が50重量%を超えると、引火性が高くなり焼成時に溶媒が残っていると爆発などの危険性があり取り扱いに注意を要するとともに環境に対して好ましくなく、時には製膜した酸化チタン膜の品質が劣るからである。

【0021】また、二酸化チタン前駆体としては、チタン酸とアルコールアミンとを反応させることにより得られる下記一般式(4)で表される化合物も挙げられる。一般式(4)

$Ti[(OR^1)_nNR^8m]_x(OR^1)_y$ (4)

【一般式(1)中、 R^1 はアルキレン基またはアリーレン基を示し、 R^8 は水素、アルキル基またはアリール基をしめす。 x は1~4の数を、 y は4- x の数を、 n は1~3の数を m は3- x の数を示す。】

【0022】一般式(4)中において R^1 で表されるアルキレン基が、エチレン基、プロピレン基およびブチレン基からなる群から選択される少なくとも一つの基であることが好ましい。なお、これらのアルキレン基は、直鎖状でも、分岐状でもよい。一般式(1)で表される構造を有する化合物の製造に用いられるチタン酸は、通常、 $TiO(OH)_p$ 、 pH_2O または $Ti(OH)_p$ 、 pH_2O (p は水の数を表し、1以上の数である。)で表される化合物である。また、アルコールアミンとしては、前記一般式(2)で表される化合物を挙げることができる。

【0023】(B)珪素化合物

本発明で使用することのできる珪素化合物としてはコロイダルシリカ、シリコン、ケイ酸塩化合物などが挙げられる。コロイダルシリカとしては粒子径が1~100nmのもので電気透析法、ケイ酸塩の酸による中和法、イオン交換樹脂法、解膠法、有機珪素化合物の加水分解法、四塩化ケイ素の加水分解法、気相法シリカの解重合法などの方法で製造されたものを用いることができる。シリコン化合物としてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどのテトラアルコキシシランやメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどのトリメトキシシランやジメチルジメトキシシラン、ジメチルトリエトキシシランなどのジメトキシシラン化合物が挙げられる。ケイ酸塩化合物としては水ガラス、シリカゲルなど SiO_2 構造を含有する化合物が挙げられる。これらの珪素化合物としては、コロイダルシリカが好ましい。特に粒子径が2~30nmのものが特に好ましい。

【0024】アルミニウム化合物本発明で使用することのできるアルミニウム化合物としては気相や液相で酸化

して合成される酸化アルミニウム（アルミナ）や水酸化アルミニウムや硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウムなどの無機アルミニウム塩、トリイソプロポキシアルミニウム、乳酸アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物が挙げられる。酸化アルミニウムの粒径は特に制限はないが粒子径が1 nm～10ミクロンのものが好ましい。粒子径がこれ以上大きいと外観が不透明になり好ましくなく、磨耗性も劣る。

【0025】セリウム化合物

本発明で使用する事の出来るセリウム化合物としては10 気相や液層で酸化して合成される酸化セリウム（セリア）や水酸化セリウムや硫酸セリウム、硝酸セリウムなどの無機セリウム塩、アルコキシセリウム、酢酸セリウムなどの有機セリウム化合物が挙げられる。酸化アルミニウムの粒径は特に制限はないが粒子径が1 nm～10ミクロンのものが好ましい。粒子径がこれ以上大きいと外観が不透明になり好ましくなく、磨耗性も劣る。

【0026】ゼオライト化合物

本発明で使用する事の出来るゼオライト化合物としては20 ケイ素とアルミの比が10/0.5～10/4のものが使用できる。また、ケイ素化合物とアルミニウム化合物を共存させて焼成してつくることもできる。また、ゼオライト化合物の粒径は特に制限はないが粒子径が10 nm～10ミクロンのものが好ましい。粒子径がこれ以上大きいと外観が不透明になり好ましくなく、磨耗性も劣る。

【0027】(C)溶媒

本発明の組成物は、通常、二酸化チタン前駆体および高分子化合物以外に水および有機溶媒またはいずれか一方の溶媒を含有する。本発明で使用する溶媒としては、30 水、ヘキサエチレングリコール、イソプロピレングリコール、メタノール、エタノールなどの炭素数1～10のアルコール性溶媒を挙げることができる。これらのアルコールは、トルエン、クロロホルムなどの非アルコール性溶媒との混合物であってもよい。溶媒としては環境に対する影響や引火に対する危険性が無いことから水溶媒が特に好ましい。

【0028】組成物

本発明の組成物は、二酸化チタン前駆体の濃度が、TiO₂に換算して、通常、0.1～2.0モル/リットル、好ましくは0.12～2.0モル/リットルである。また、水を溶媒として使用する場合には、TiO₂濃度換算で0.06～1.6モル/リットルまで希釈することが好ましい。本発明の組成物は、珪素化合物の濃度が、通常1～90重量%、好ましくは3～10重量%である。本発明の組成物には、相当割合の不揮発性オリゴマー状またはポリマー状のアミン、例えばポリエチレングリコール、ポリビニルアルコールなど、シリコンオリゴマー、シリカゾル、界面活性剤などを添加してもよい。さらに、本発明の組成物の粘度についても、特に制限さ50

れるものではなく、用途に応じて、適宜変更することができる。

【0029】二酸化チタン

本発明の組成物は、加熱することにより二酸化チタンを生成することができる。二酸化チタンを生成する際、二酸化チタン前駆体を、膜化した後、加熱し、二酸化チタンとすることが好ましい。

【0030】本発明の組成物の加熱温度は、通常、200℃～1000℃、好ましくは400℃～800℃、特に好ましくは500℃～650℃程度である。具体的には、本発明の組成物およびこれから得られるゾルまたはゲルを基体（ガラス等）上に塗布して層を形成し、次いで、この層を加熱することにより、ルチル型結晶構造が少ないあるいは存在しない、逆に言うとアナターゼ型結晶構造が多い二酸化チタン膜を、基体上に形成することができる。

【0031】本発明の二酸化チタンは、アナターゼ型結晶構造の含有率が通常、60重量%以上という特徴を有している。また、加熱条件等を調節することにより、アナターゼ型結晶構造の含有率を80重量%以上の値を示すことができ、95%重量以上の値とすることもできる。また、本発明の二酸化チタンは、650℃以上に長期間加熱してもアナターゼ型結晶構造を維持し、ルチル型結晶構造にほとんど変換しないという特徴がある。

【0032】用途

本発明の組成物は、ソーダガラスおよび石英ガラスなどのガラス、ジルコニアおよびチタンなどのセラミックス、鉄およびステンレススチールなどの金属等の基体上に塗布し、加熱することによりこれらの基体上に二酸化チタン層を形成することができる。本発明の組成物の基体上への形成方法は特に制限されるものではないが、例えば、ディップ法、キャスト法、ロールコート法、スピンコート法、スプレーコート法などの公知の方法で形成被覆することができる。本発明の二酸化チタン（膜）を表面に被覆形成した基体は、基体としてガラスを用いた場合、自動車などの車輛用ガラス、住宅用ガラス、ビル用ガラスなどの建築物用ガラス、蛍光灯、白熱球などの電球やカバーガラスとして広く使用することができる。

【0033】

【実施例】以下実施例を基に、さらに本発明を詳細に説明するが、言うまでもなく、本発明の範囲は実施例の記載に制限されるものではない。

【0034】【参考例1】500mlの丸底フラスコ内に、アミノアルコールとしてのトリエタノールアミン（200mmol、29.8g）を収容した。次いで、金属アルコキシドとしてのテトライソプロポキシドチタン（100mmol、28.4g）を収容して、温度50℃、1時間、圧力760 Torrの条件で、攪拌機を用いて均一に攪拌しながら反応させて、金属酸化物前駆体を含む反応液とした。この反応液をエバポレーターが

連結された真空槽に収容し、室温（25℃）、圧力20～40 Torr、時間30分の条件で、揮発成分（副成アルコールであるイソプロパノール）を吸引除去した。次いで、ヒーターを用いて、丸底フラスコの周囲温度を50℃に昇温させた状態で1時間放置した後、さらなる泡立ちがなくなるまで温度を80℃に昇温させるとともに、圧力を10 Torrとして黄色のシロップ状物を得た。なお、この時点で、シロップ状物（金属酸化物前駆体）中のイソプロパノールの含有量を測定したところ、7重量%であった。次いで、得られたシロップ状物に対して15mlの水を添加した後、溶液が均一となるまで攪拌し、さらに合計量が50mlになるまで水を添加して、約16重量%酸化チタン換算濃度のチタンアミノアルコール錯体溶液を得た。

【0035】実施例1

(1) 参考例1で調製したチタンアミノアルコール錯体水溶液 g に、コロイダルシリカ（日産化学製スノーテックス20粒子径 10～20 nm）を乾燥重量で、酸化チタンに換算した溶液中のチタン含量に対して16.6重量%相当量加え、界面活性剤としてノニルフェニルエーテルを0.1重量%、さらに酸化チタンに換算した溶液中の酸化チタン換算含量が5重量%になるよう蒸留水で希釈し、二酸化チタン前駆体組成物を調製した。

(2) 次いで二酸化チタン前駆体組成物をガラス基体表面上に広げ、その後基体を30秒間100 rpm、次いで1分間300 rpmの回転速度で回転させた。これにより基体上に薄い二酸化チタン前駆体組成物層を形成した。次に、二酸化チタン前駆体組成物層を形成した基体を120℃の温度で60分間乾燥し、さらに650℃の温度で空气中5分間加熱し、二酸化チタン前駆体組成物層を二酸化チタン層とした。表面状態が良好で均一な膜厚の二酸化チタンフィルム層を形成し、厚さは、2500 Åであった。

(3) 評価

親水性の評価

焼成後の2時間以内の二酸化チタン薄膜の接触角を測定した。また、室内に10日間放置後の接触角を測定した。結果を表1に示す。

光触媒活性の評価

市販のメチレンブルー2水和物を水に溶解し、0.1重量%のメチレンブルーの水溶液を調製した。このメチレンブルーの水溶液中に二酸化チタン薄膜を浸せきし、室温で乾燥後570 nmにおける吸光度Aを測定した。次に、ブラックライト（日立製FL20S・BL）で4 mW/cm²の照度で紫外光を所定時間照射したのち570 nmの吸光度Bを測定し、メチレンブルーの分解率を測定した。結果を表1に示す。

$$10 \quad \text{分解率} = (\text{吸光度B} / \text{吸光度A}) \times 100\%$$

【0036】実施例2～6

実施例1において、コロイダルシリカの種類および添加量を表1および表2に示すとおりとした以外は実施例1と同様にして二酸化チタン前駆体組成物を調整し、二酸化チタン層を形成し、評価を行った。結果を表1および2に示す。

実施例7

実施例1において、二酸化チタン前駆体としてジイソプロポキシジトリエタノールチタン（TiDIDTと略す）を用いた以外は実施例1と同様にして二酸化チタン前駆体組成物を調整し、二酸化チタン層を形成し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0037】実施例8

実施例1において、二酸化チタン前駆体としてに乳酸チタン（TiLACと略す）を用いた以外は実施例1と同様にして二酸化チタン前駆体組成物を調整し、二酸化チタン層を形成し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0038】比較例1

実施例1においてコロイダルシリカを用いずに実施例1と同様に、乾燥後焼成したところの表面状態の良好な均一な1300 Åの膜厚の二酸化チタンフィルムを得た。

【0039】吸収波長の測定

実施例1および比較例3で調製したガラス基体上の二酸化チタン薄膜について、UV波長の吸収を測定したところ、得られた二酸化チタン薄膜は平坦な吸収を示し、肉眼でも着色は認められなかった。他方比較例1の薄膜は、薄茶色に着色していた。

【0040】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
酸化チタン前駆体種	TiTEA2	TiTEA2	TiTEA2	TiTEA2	TiTEA2
酸化チタン前駆体濃度 (重量%)	5	6.5	6.5	6.5	6.5
界面活性剤種	FC170C	FC170C	FC170C	FC170C	FC170C
界面活性剤濃度 (重量%)	0.065	0.065	0.065	0.065	0.065
シリカ種	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ
シリカ粒径 (nm)	10~20	10~20	10~20	10~20	4~6
シリカ量 (重量%)	17	29	38	50	29
焼成後の膜の状態	僅か着色	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
焼成後の膜の厚さ (Å)	2200	2700	4000	2800	1600
焼成後の膜の接触角 (度)	5.1	3.2	1.4	1.1	6.7
10 日後の接触角 (度)	7.5	5.3	5.4	5.2	7.9
触媒活性					
30 分後の分解率 (%)	80	76	85	68	78

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1
酸化チタン前駆体種	TiTEA2	TiDIDT	TiLAC	TiTEA2
酸化チタン前駆体濃度 (重量%)	6.5	6.5	6.5	5
界面活性剤種	FC170G	FC170G	FC170G	FC170G
界面活性剤濃度 (重量%)	0.065	0.065	0.065	0.065
シリカ種	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ	コロイダルシリカ
シリカ粒径 (nm)	70~100	10~20	10~20	10~20
シリカ量 (重量%)	29	29	29	0
焼成後の膜の状態	無色透明	無色透明	無色透明	紅色に着色
焼成後の膜の厚さ (Å)	1500	2300	1700	1300
焼成後の膜の接触角 (度)	7.4	5.2	4.6	9.5
10日後の接触角 (度)	5.6	7.1	6.1	14.3
触媒活性				
30分後の分解率 (%)	73	81	78	55

【発明の効果】本発明の組成物は、加熱によって優れた親水性を有し、かつ高い光触媒能を保持するとともに着色することなく外観の優れた光触媒膜を製造することができる。また、本発明の二酸化チタン膜は、親水性と光

分解性に優れるため蛍光灯、電灯などの照明器具やビル、住宅用の窓ガラス、自動車の窓ガラス、温室や水槽のガラスなど広い用途に適用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G047 CA05 CB05 CB06 CC03 CD02
 4G069 AA01 AA08 BA01B BA02A
 BA02B BA04A BA26B BA48A
 BB20B BC16A BC43A BD05A
 CD02 ED02 FB23 FB30
 4G072 AA28 BB09 BB13 CC13 EE01
 EE06 FF01 GG02 JJ45 JJ46
 KK17 LL06 LL13 MM31 MM36
 NN30 PP01 QQ09 UU15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.